



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Viktorija Medvarić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

**KEMIJSKA SINTEZA U ČVRSTOM STANJU
METODAMA UBRZANOG STARENJA**

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc.dr.sc. Dominik Cinčić

Zagreb, 2018.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

11. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

21. rujna 2018.

Mentor rada: doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD	1
§ 2. KEMIJSKA SINTEZA U ČVRSTOM STANJU	2
2.1. Pregled metoda sinteze spojeva	2
2.2. Uloga para organskih otapala na reakcije u čvrstom stanju	5
2.2.1. Michaelova adicija.....	5
2.2.2. Adicija broma.....	6
2.2.3. Mehanizam ulaska para otapala u kristal.....	9
2.3. Sinteza zeolitnih imidazolnih mreža iz metalnih oksida metodom ubrzanog starenja	10
2.3.1. Mehanizam nastajanja imidazolnih soli.....	11
2.3.2. Utjecaj soli na brzinu reakcije metodom starenja	12
2.3.2.1. Utjecaj.....	12
2.3.3. Utjecaj uvjeta na brzinu reakcije: temperatura i relativna vlažnost zraka.....	15
2.3.4. Primjena metode starenja na slabije reaktivne metalne okside.....	15
2.3.5. Sinteza zeolitnih imidazolnih mreža uz ligand 2-etilimidazol.....	16
2.3.6. Inkluzija i nepotpune reakcije.....	16
2.4. Sinteza metaloorganskih spojeva iz metalnih oksida metodom ubrzanog starenja	17
2.4.1. Shema sinteze metalnih oksalata	17
2.4.2. Primjena metode starenja na ostale metalne okside.....	18
2.4.3. Utjecaj temperature	19
2.4.4. Selektivna reaktivnost reaktanata i odvajanje sastojaka smjese	19
2.5. Zaključak	20
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXI

§ Sažetak

Konceptualno nova metoda za sintezu metaloorganskih materijala, blaga i sigurna za okoliš, odlična alternativa za procese koji se odvijaju u otopinama - karakteristike su koje opisuju metodu ubrzanog starenja. Oponašanje uvjeta iz prirode i njihova primjena u sintezi dovodi do sintetske metode za dobivanje anorganskih i metaloorganskih koordinacijskih polimera, te organskih spojeva uz minimalan utrošak energije.

Za razliku od sinteze u otopini ili mehanokemijske sinteze, metoda ubrzanog starenja ne zahtijeva veliki volumen otapala, konstantno miješanje ili visoke temperature. Reakcije ubrzanog starenja izvode se u kontroliranim uvjetima, pri blagim temperaturama, visokoj relativnoj vlažnosti uz katalitičke količine soli za ubrzanje reakcije.

Razmatrana je učinkovitost i selektivnost metode ubrzanog starenja u Michaelovoj reakciji i reakciji adicije broma, u usporedbi s ostalim metodama sinteze. Prikazana je pretvorba metalnih oksida u stabilne mikroporozne materijale, dvodimenzijske i trodimenzijske otvorene metaloorganske mreže, uz blage uvjete i solima kontrolirane reakcije. Prikazana je njihova sinteza bez korištenja otapala, jakih kiselina ili zagrijavanja na visokim temperaturama.

§ 1. UVOD

Uz danas poznate mnogobrojne metode sinteze, najčešće korištena metoda za sintezu koordinacijskih polimera jest solvotermalna, za koju je ključno otapalo. Njeni nedostaci su dugotrajnost reakcije i veliki utrošak energije. Kako bi se doskočilo takvim problemima, istražuju se mikrovalna, elektrokemijska i sonokemijska metoda, a u posljednje vrijeme mehanokemijska sinteza te metoda ubrzanog starenja.¹

Poznato je kako su oksidi prijelaznih metala slabo korišteni kao polazni materijali radi svoje slabe topljivosti, visokih tališta (800 – 2800 °C) te visokih energija kristalne rešetke. Posljedično, aktivacija metalnih oksida na sobnoj temperaturi i bez velikih količina agresivnih otapala veliki je izazov.

Proces geološke biomineralizacije odvija se uz male molekule biološkog podrijetla koje transformiraju inertne metale u metaloorganske spojeve, a ključan je za sintezu sekundarnih metaloorganskih minerala. Takav način starenja metalnih oksida može se reproducirati u kemijskom laboratoriju i prilagoditi za metodu sinteze koja ne koristi agresivne uvjete, visoke temperature, metalne soli niti štetna otapala i sigurna je za okoliš. Metodom ubrzanog starenja moguće je provoditi i višegramske reakcije, što je vrlo obećavajuće za široku, odnosno industrijsku proizvodnju.

§ 2. KEMIJSKA SINTEZA U ČVRSTOM STANJU

2.1. Pregled metoda sinteze spojeva

Solvothermalna metoda sinteze najčešće je korištena metoda za sintezu koordinacijskih polimera koja oponaša prirodne uvjete nastanka minerala pri visokoj temperaturi i tlaku. Izvodi se u autoklavima tj. teflonskim posudama umetnutim u čelične cilindre. U posude se dodaju reaktanti i određen volumen otapala, te se dijelovi autoklava pričvrste prije njegovog umetanja u peć na željenu temperaturu. Prednosti solvothermalne sinteze su visoka kristalnost nastalog produkta i jednostavnost variranja reakcijskih parametara. Kao otapalo može se koristiti voda, te se u tom slučaju metoda naziva hidrotermalnom, ili se koriste polarna organska otapala poput alkohola i acetonitrila. Nedostatci solvothermalne sinteze su dugotrajnost reakcije te veliki utrošak energije.²

Mikrovalna sinteza relativno je nova i izrazito čista metoda sinteze organskih i anorganskih materijala. Prednost takvog načina sinteze su izrazito malo vrijeme provođenja reakcije uz jednaku mogućnost sinteze kristalnog produkta kao i kod ostalih metoda.

Prednost elektrokemijske metode je korištenje čistog metala kao polaznog reaktanta, (umjesto soli: klorida, nitrata, perklorata, itd.) čime se uklanja mogućnost ugradnje aniona u šupljine dobivenog produkta. Izvedba metode također je izrazito jednostavna. Metalna anoda stavi se u otopinu protonskog otapala u kojoj su otopljene molekule liganda, čime se sprječava izlučivanje metala na katodi. Problem ovakvih izvedbi je da se kao nusprodukt razvija vodik, ali se tome može doskočiti upotrebom otapala koje se može reducirati.²

Sonokemijska sinteza također je nova sintetska metoda. Kao inicijator reakcije koristi se ultrazvuk – mehaničke vibracije frekvencija između 20 kHz i 2 MHz. U slučaju ove metode uslijed interakcije otapala i ultrazvuka dolazi do pojave kavitacija koje su zaslužne za poticanje reakcija.²

Mehanokemijska sinteza odvija se u čvrstom stanju a polazni reaktanti se usitnjavaju i miješaju mljevenjem. Mljevenje se može provoditi ručno, u tarioniku, ili u mlinu. Jedan od modela kojim se objašnjavaju reakcije provedene mehanokemijskom sintezom jest difuzija reaktanata. Kada se dva reaktanta nađu jedan do drugoga dolazi do difuzije molekula kroz same slojeve reaktanta te se na dodirnoj površini stvara sloj produkta. U današnje vrijeme

mehanokemija se koristi kao metoda za dobivanje farmaceutski aktivnih tvari, u organskoj sintezi, supramolekulskoj sintezi te sintezi metaloorganskih kompleksa i koordinacijskih polimera.²



Slika 1. Vrste metoda sinteze spojeva

Konačno, dolazimo do metode ubrzanog starenja čija je glavna prednost da za reakciju nije potrebno utrošiti veliki volumen otapala već su dovoljne pare organskog otapala ili tek vodena para, što je sa stajališta ekologije puno prihvatljivije.

Ovom metodom prvotno su se sintetizirali organometalni spojevi i kokristali, no metoda se proširila i na područje anorganske sinteze (zeolitne i metaloorganske mreže).²

Prva upotreba metode ubrzanog starenja seže još u srednji vijek gdje se upotrebljavala za dobivanje pigmenta, olovljeva bijelila, a prvo literaturno javljanje metode starenja je bilo 1990. godine, kad je grupa znanstvenika izučavala solvothermalnu sintezu u parama otapala. U autoklav su iznad otapala dodali amorfni gel reaktanata, tako da otapalo nije moglo doći u izravni kontakt s reakcijskom smjesom. Reakciju su provodili nekoliko dana na povišenoj temperaturi, te na kraju uspješno izolirali produkt.²

Reakcije ubrzanog starenja provode se u eksikatorima ili posebnim zatvorenim komorama s parama željenog otapala. Polazne spojeve prvo je potrebno zasebno usitniti radi povećanja površine reaktanata, potom se pomiješaju u pravilnom stehiometrijskom omjeru te se dobivena smjesa homogenizira u ahatnom tarioniku ili mlinu. Time se postiže najveća dodirna površina među reaktantima i inicira se reakcija. Dobivena smjesa stavlja se u komore zasićene parama otapala.

Ukoliko se umjesto organskih para otapala koristi vodena para, može se govoriti o relativnoj vlažnosti atmosfere u komori. Određena relativna vlažnost postiže se korištenjem zasićenih otopina različitih anorganskih soli, npr. u slučaju zasićene otopine kalijevog sulfata dobije se relativna vlažnost 98 %, natrijevog klorida 75 %, a kalijevog karbonata 43 %. Konstantna relativna vlažnost postiže se nizom ravnoteža između neotopljene soli u otopini, soli koja je otopljena i tlaka para iznad otopine te ovisi o solvatacijskoj moći vrsta u otopini.

Relativna vlažnost mjeri se higroskopima ili posebnim indikatorima osjetljivima na vlagu. Za relativnu vlažnost od 0 % u komoru se stavlja higroskopna sol poput natrijevog hidroksida, dok se za postizanje 100 % relativne vlažnosti stavlja čista voda. Uz relativnu vlažnost, reakcije u komori mogu se provoditi u uvjetima različite temperature koja se regulira upotrebom inkubatora ili slične opreme koja može regulirati i održavati stalnu temperaturu.

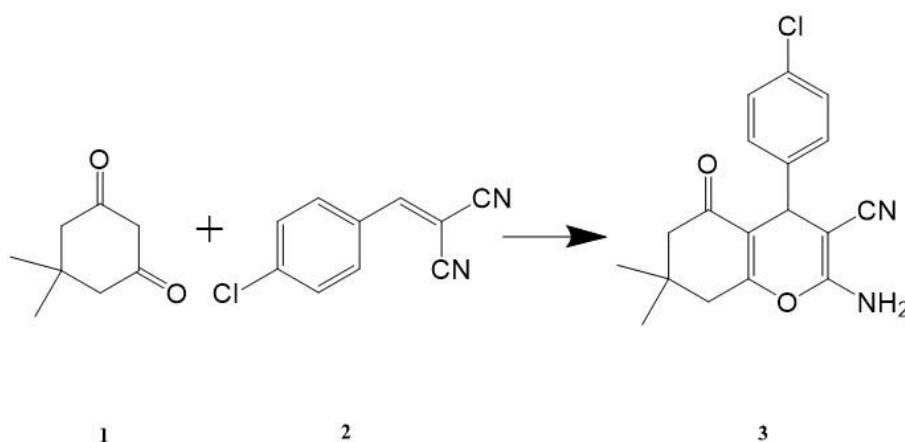
Obzirom da su reakcije starenja vrlo spore, njihovo se napredovanje može pratiti difrakcijom rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, a reakcija se proglašava završenom kad se u difraktogramu dobivenog produkta više ne uočavaju intenziteti koji pripadaju reaktantima početne smjese.

Pregled svih spomenutih metoda sinteze spojeva prikazan je na Slici 1.²

2.2. Uloga para organskih otapala na reakcije u čvrstom stanju

Utvrđeno je da su reakcije u čvrstom stanju mnogo učinkovitije i selektivnije, ali u pravilu sporije od reakcija u otopinama. Takve reakcije mogu se ubrzati vrlo malom količinom pare otapala. Usporedba selektivnosti, prinosa i brzine među reakcijama u čvrstom stanju i onih u otopinama prikazana je u ovome radu na primjerima Michaelove adicije i adicije broma.³

2.2.1. Michaelova adicija



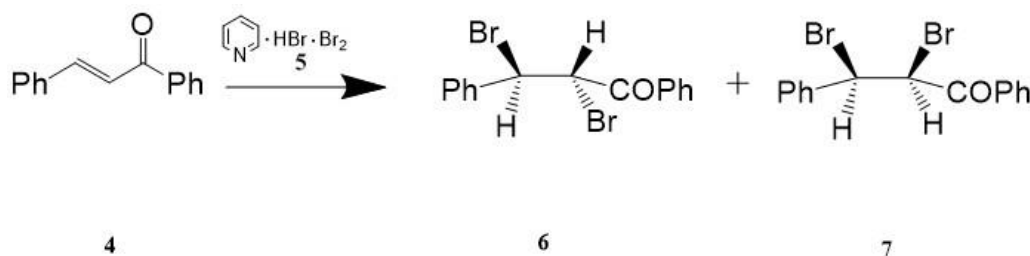
Slika 2. Shema Michaelove reakcije između reaktanata **1** i **2**

Provođenjem sinteze u otopini 1 sat na sobnoj temperaturi iz reaktanata **1** (5,5-dimetilcikloheksan-1,3-dion) i **2** (2-(4-klorbenziliden)malonnitril) uz metanol kao otapalo, dobije se produkt **3** (2-amino-4-(4-klorofenil)-7,7-dimetil-5-okso-5,6,7,8-tetrahidro-4H-kromen-3-karbonitril) uz prinos od 71 %. Shema reakcije prikazana je na slici 2. Mnogo manji prinos, tek 21 %, dobije se uz zagrijavanje 4 sata bez upotrebe otapala, a najveće iskorištenje reakcije, 90 %, dobiveno je metodom ubrzanog starenja uz pare metanola provođenjem reakcije 4 sata na sobnoj temperaturi. Dobiveni prinosi zajedno s uvjetima reakcija prikazani su u Tablici 1.³

Tablica 1. Ishodi za Michaelovu reakciju prikazanu na Slici 1 provedenu različitim metodama

	VRSTA METODE		
	Sinteza u otopini	Sinteza bez otapala	Ubrzano starenje
Otapalo	MeOH	-	para MeOH
Vrijeme provođenja reakcije / h	1	4	4
Temperatura	sobna	100 °C	sobna
Prinos	71 %	21 %	90 %

2.2.2. Adicija broma

**Slika 3.** Adicija broma na halkan pri čemu nastaju *eritro*- i *treo*- (6 i 7) produkti

Reakcijom reaktanata **4** (halkan) i **5** sintezom u diklormetanu dobiju se produkti *eritro*- (**6**) i *treo*-2,3-dibrom-1,3-difenilpropan-1-on (**7**) u omjeru 91 : 9. Sinteza u čvrstom stanju dala je bolje rezultate – 100 : 0, kao i kod sinteze metodom ubrzanog starenja uz pare metanola, no u tom slučaju, uz poželjan omjer 100 : 0, prinos je najveći. Svi navedeni podatci prikazani su u Tablici 2³.

Tablica 2. Metode, uvjeti i ishod za reakciju adicije broma prikazanu na Slici 4

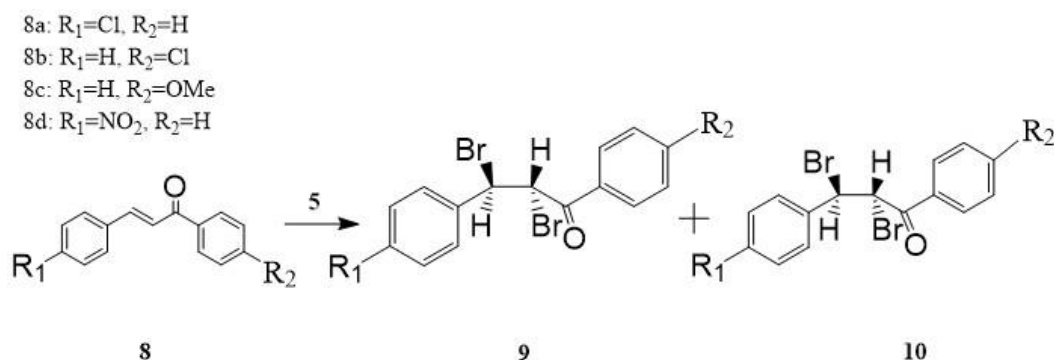
	VRSTA METODE		
	Sinteza u otopini	Sinteza bez otapala	Ubrzano starenje
Otapalo / para tekućine	CH ₂ Cl ₂	-	para MeOH
Vrijeme provođenja reakcije / h	-	4	2
Temperatura	sobna	100 °C	sobna
Prinos	62 %	72 %	88 %
Omjer <i>eritro</i> i <i>treo</i> produkata	91 : 9	100 : 0	100 : 0

Korištenjem različitih para otapala za reakciju prikazanu na Slici 3 metodom ubrzanog starenja, prinos produkata i selektivnost variraju (Tablica 3³).

Tablica 3. Utjecaj pare tekućine na reakciju prikazanu na Slici 4

UVJETI		PRODUKTI	
Para otapala	Vrijeme reakcije/h	Prinos (%)	Omjer 6 : 7
-	4	72	100 : 0
CH ₂ Cl ₂	1	95	99 : 1
MeCN	2	82	100 : 0
CHCl ₃	1	94	98 : 2
MeOH	2	88	100 : 0
EtOH	2	81	99 : 1
benzen	4	95	95 : 5
H ₂ O	4	73	100 : 0
Et ₂ O	2	93	100 : 0
heksan	4	71	100 : 0

Reakcija s različim derivatima halkona s reagensom **5** provedena je uz različite pare otapala (Tablica 4)³. Selektivnost i prinos svih reakcija bili su bolji u odnosu na one provedene bez para otapala. U reakciji s derivatom **8b** (*eritro*-3-fenil-1-(4-klorfenil)prop-2-en-1-on) i **5** uz pare CH₂Cl₂ metodom ubrzanog starenja na sobnoj temperaturi, provođenjem 3 sata, dobije se smjesa produkata **9b** (*eritro*-2,3-dibrom-3-fenil-1-(4-klorfenil)propan-1-on) i **10b** (*treo*-2,3-dibrom-3-fenil-1-(4-klorfenil)propan-1-on) u omjeru 93 : 7 uz prinos od 69 %. Ovi podatci ponovno potvrđuju da provođenje reakcija u čvrstom stanju uz pare otapala ima mnogo prednosti. Reakcija je prikazana na Slici 4³.

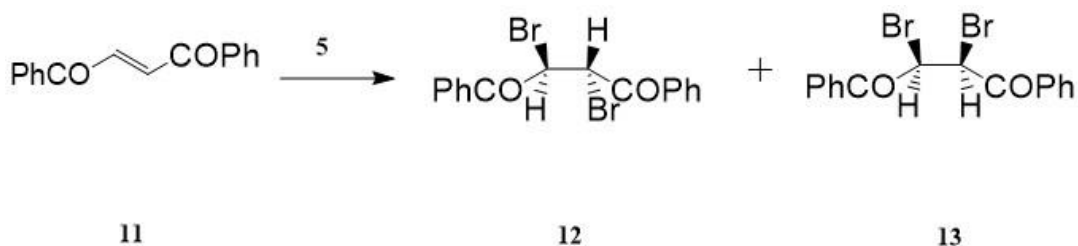


Slika 4. Adicija Br_2 na reaktant **8** u čvrstom stanju pri sobnoj temperaturi pri čemu nastaju *eritro*- i *threo*- (**9** i **10**) produkti

Tablica 4. Utjecaj para CH_2Cl_2 na reakciju različitih derivata reaktanta **8** s **5**

	UVJETI		PRODUKTI	
	Para otapala	Vrijeme reakcije/h	Prinos (%)	Omjer 9 : 10
8a	-	3	9	100 : 0
	CH_2Cl_2	3	85	100 : 0
8b	-	3	4	100 : 0
	CH_2Cl_2	3	93	100 : 0
8c	-	2	6	100 : 0
	CH_2Cl_2	2	87	100 : 0
8d	-	2	0	100 : 0
	CH_2Cl_2	6	70	93 : 7

Reakcija među reaktantima **11** (1,4-difenilbut-2-en-1,4-dion) i **5**, (Slika 5) koja daje smjesu produkata **12** (*meso*-2,3-dibrom-1,4-difenilbutan-1,4-dion) i **13** (*rac*-2,3-dibrom-1,4-difenilbutan-1,4-dion), također je bila učinkovita i selektivna u prisutstvu pare otapala. Ako se ista reakcija provodi u otapalu CH_2Cl_2 , kroz 2 sata, prinos smjese produkata **12** i **13** u omjeru 50 : 50 iznosi 73 %. Selektivnost reakcije se povećava na 83 : 17 nakon provođenja reakcije 20 sati bez otapala, no prinos ostaje tek 38 %. Prinos i selektivnost se povećavaju provođenjem reakcije u čvrstom stanju metodom ubrzanog starenja uz pare CH_2Cl_2 . Produkt je smjesa **12** i **13** u omjeru 89 : 11, uz prinos od 88 %. No, pare MeOH i EtOH nisu bile učinkovite kao pare CH_2Cl_2 (Tablica 5³).



Slika 5. Reakcija adicije broma na reaktant 11

Tablica 5. Utjecaj različitih para otapala na ishod reakcije prikazane na Slici 7

UVJETI		PRODUKTI	
Para otapala	Vrijeme reakcije/h	Prinos (%)	Omjer 12 : 13
-	20	38	83 : 17
CH ₂ Cl ₂	2	88	89 : 11
MeOH	2	34	88 : 12
EtOH	2	36	91 : 9

2.2.3. Mehanizam ulaska para otapala u kristal

Kako bi se pojasnila važna uloga para otapala, na primjeru reakcije izlaganja molekula *rac*-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftola utjecaju para deuteriranog metanola izučavano je kako molekula otapala ulazi u kristal.

Reakcijom je došlo do deuteriranja OH skupina, a proces se pratio infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom. Na početku eksperimenta IR spektar sadržavao je samo apsorpcijske maksimume koji pripadaju inter- i intramolekularskim vodikovim vezama između OH skupina, a već nakon 10 minuta pojavili su se novi apsorpcijski maksimumi za inter- i intramolekularske vodikove veze, no ovog puta između OD skupina. Nakon 120 minuta polovica molekula je deuterirana.³

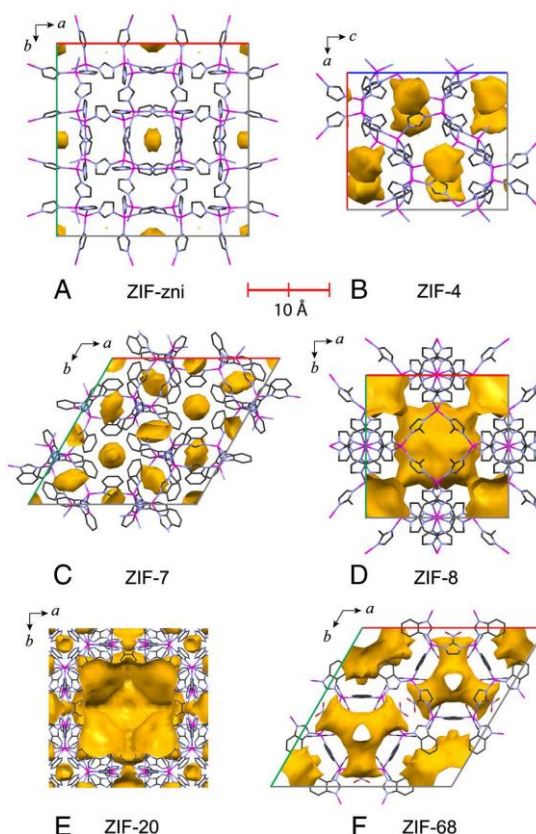
Prema ovim podatcima, jasno je da pare otapala MeOD s lakoćom ulaze u kristalnu strukturu reaktanta zajedno s molekulom reagensa, a reakcija u čvrstom stanju se odvija vrlo učinkovito.

No, razumno je pretpostaviti da se ovaj mehanizam ne odvija uvijek jednakom brzinom i pri svim reakcijama – neke pare otapala mogu ulaziti u kristalnu strukturu lako, a neke uz određene poteškoće.³

2.3. Sinteza zeolitnih imidazolnih mreža iz metalnih oksida metodom ubrzanog starenja

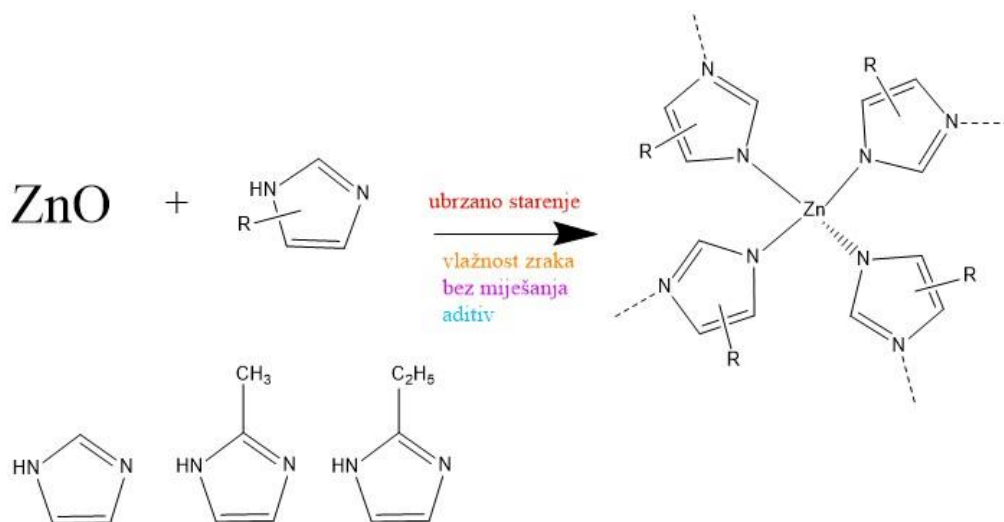
Zeolitske imidazolne mreže (ZIF), engl. *zeolitic imidazolate framework* su koordinacijski polimeri, podrazred metaloorganskih mreža (MOF), engl. *metal-organic framework*, a sastoje se od tetraedarski koordiniranih metalnih iona povezanih imidazolnim ligandima.⁴

Obzirom na njihovu različitu gustoću, postoje različite topologije (Slika 6⁵). Topologija *sod* (engl. *sodalite*) otvorene je strukture i ima malu gustoću, dok su neporozni ZIF-ovi topologije *dia* (engl. *diamondoid*) i *zni* izrazito velike gustoće. Pri sintezi ZIF-a moguć je prijelaz iz najporoznije prema neporoznoj strukturi. Porozni zeolit RHO strukture može preko manje poroznog *ana* (engl. *analcime*) oblika prijeći do neporozne *qtz* (engl. *quartz*) strukture.^{5,6}



Slika 6. Različite strukture ZIF-a

U ovom poglavlju obrađena je sinteza ZIF-a metodom ubrzanog starenja iz metalnih oksida ZnO i CoO, s različitim imidazolnim ligandima uz dodatak katalitičke količine soli za ubrzanje reakcije. Shema reakcije prikazana je na Slici 7⁶.



Slika 7. Shema sinteze zeolitne imidazolne organske mreže

2.3.1. Mehanizam nastajanja imidazolnih soli

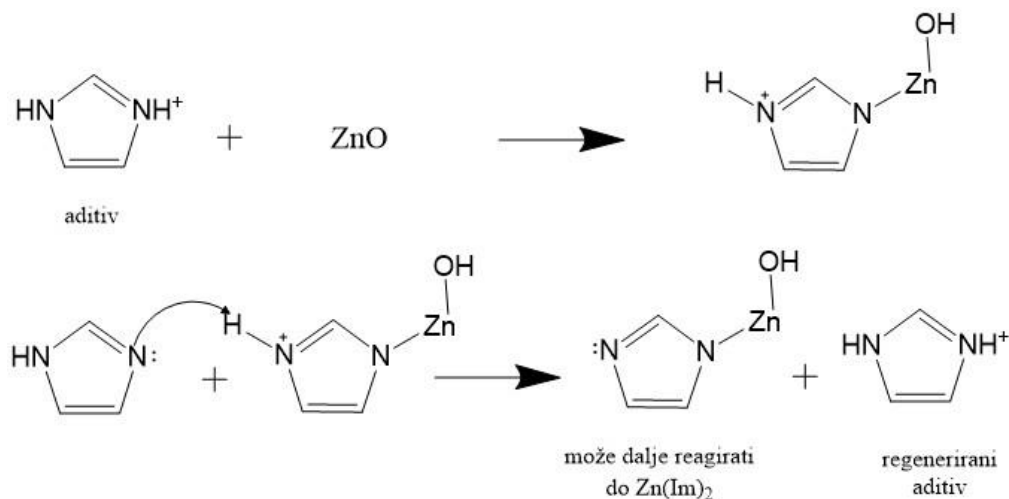
Metalni oksidi reagiraju vrlo slabo s imidazolnim ligandima ako se reakcije provode solvotermalnom sintezom i sintezom u otopinama. Upravo iz tog razloga proučavana je njihova neočekivana reaktivnost postignuta metodom ubrzanog starenja. Primjećeno je da u uvjetima 98 %-tne relativne vlažnosti zraka (engl. *RH* – *relative humidity*) i temperature od 45 °C, ZnO i $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$ formiraju Tuttonovu sol $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$. Na taj način aktivira se slabo reaktivan ZnO, no da bi se otkrila katalitička uloga soli u mehanizmu reakcije, proučena je interakcija $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$ i imidazola (**im**).

Smjesa $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$ i imidazola otopljena je uz visoku vlažnost i 45 °C, a sporim isparavanjem vodene smjese nastaje kristalni produkt $(\text{H}_2\text{im})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ako uzmemo u obzir pK_a vrijednosti za NH_4^+ ($pK_a = 9,25$) i H_2im^+ ($pK_a = 7,05$), nastajanje ove tvari je neočekivano, ali se može objasniti gubitkom plinovitog NH_3 na 45 °C čime je ravnoteža pomaknuta u smjeru nastajanja soli imidazola (Slika 8.).⁶



Slika 8. Nastajanje i isparavanje amonijaka

Poznato je da protonirani imidazolni kationi reagiraju s metalnim oksidima i karbonatima pa se ovaj proces katalize objašnjava nastajanjem H_2im^+ . On potom reagira sa ZnO , pri čemu se protoniranjem nove molekule Him regenerira H_2im^+ , a cijeli mehanizam prikazan je na Slici 9⁶.



Slika 9. Mehanizam regeneriranja molekule H_2im^+

2.3.2. Utjecaj soli na brzinu reakcije metodom starenja

2.3.2.1. Utjecaj $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na reakcije metalnih oksida s različitim ligandima uz kombinaciju uvjeta vlažnosti zraka i temperature

Ponekad pri sintezi metodom ubrzanog starenja čak i nakon par mjeseci izlaganja reakcijske smjese vlažnom zraku, može zaostati prisutna značajna količina reaktanata, u ovome slučaju oksida. Prethodno je dokazano da mehaničkim mljevenjem bez otapala, reakcije metalnih oksida mogu biti ubrzane dodatkom katalitičke količine soli (ILAG metoda, engl. *ion-and liquid-assisted grinding*). Stoga se ideja temeljena na ovom primjeru primijenila na reakcije ubrzanog starenja.

Za pripremu reakcijske smjese najprije su ručno pomiješani ZnO i ligand u stehiometrijskom omjeru 1 : 2 uz provjeru da ne nastaje novi produkt metodom difrakcije rentgenskog zračenja na praškastom uzorku (PXRD). Nakon starenja 24 sata na temperaturi 20 - 23 °C, uz relativnu vlažnost zraka 60 - 70 %, bez dodatka soli ustanovljeno je da se reakcija odvija djelomično s imidazolom (Him), a produkt je $\text{Zn}_4(\text{im})_8(\text{Him})$. Pomoću metode PXRD ustanovljeno je da do reakcije s 2-metilimidazolom (HMeim) ne dolazi niti nakon 4

dana, a u slučaju liganda 2-etilimidazola (HEtim), nastaju male količine ZIF-a otvorene strukture topologije RHO.

Ako se iste reakcije provedu uz dodatak male količine soli $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, u slučaju svih korištenih liganada pojavljuje se kristalni produkt, što indicira da sol pospješuje reaktivnost. Uz ligand HMeim produkt je ZIF-8 topologije *sod*, a s HEtim dobiven je ZIF RHO i ANA topologijom.

Ukoliko se uz dodatak soli realativna vlažnost poveća na 98 %, produkti će biti jednaki, osim u slučaju Him koji daje dva gusto pakirana ZIF-a: $\text{Zn}(\text{im})_2$ *zni* topologije i njegov polimorf.

Provedeni eksperimenti pokazuju da je pretvorba ZnO u trodimenzionalne ZIF-ove na sobnoj temperaturi itekako moguća, no nema kvantitativne transformacije. Za poboljšanje reaktivnosti uz vlažnost zraka od 98 % potrebna je viša temperatura od 45 °C, a reakcije su ponovno provedene sa i bez dodatka soli $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. U takvim uvjetima Him starenjem sa ZnO daje ponovno $\text{Zn}_4(\text{im})_8(\text{Him})$, a uz dodatak soli gusto pakirani ZIF *zni* strukture.

Reakcije s HEtim i ZnO uz promijenjene uvjete također daju različite rezultate. Uz dodatak soli nastala je gusto pakirana mreža s *qtz* topologijom, a PXRD analiza pokazala je kompletno nestajanje ZnO unutar 3 dana. Bez dodatka soli reakcija je sporija, uz tragove ZnO koji su vidljivi i nakon 15 dana, a produkt koji nastaje je ZIF RHO topologije koji kasnije prelazi u *qtz* produkt.

U slučaju HMeim bez dodatka soli reakcijska smjesa brzo postaje emulzija koja se nakon 15 dana sastoji od reaktanata i novonastalog produkta ZIF-8 tek u tragovima. Uz amonijevu sol nakon samo 3 dana starenja, gotovo u potpunosti nestaje ZnO a difrakcijom na prahu identificiran je produkt ZIF-8 uz dodatni nepoznati produkt. Nakon 6 dana ZIF-8 nestaje, a drugi produkt identificiran je kao gusto pakirana modifikacija $\text{Zn}(\text{Meim})_2$ s *dia* topologijom. Za 9 dana ZIF-8 u potpunosti prelazi u *dia* produkt.

Iznenadujuće je da nastaje *dia* produkt jer je ZIF-8 otvorene strukture smatran stabilnijom formom $\text{Zn}(\text{Meim})_2$.

Sveukupno, čini se da ubrzano starenje na 45 °C i vlažnost zraka od 98 % favorizira ZIF gušćeg pakiranja, čak i u slučaju HMeim, gdje je takva struktura smatrana manje stabilnom. No, *dia* produkt se strukturno može promijeniti izlaganjem parama etanola ili metanola pri čemu nastaje ZIF otvorene strukture.⁶

2.3.2.2. Utjecaj različitih soli na reakciju ubrzanog starenja ZnO i HMeim

Osim utjecaja dodatka $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ istražen je i utjecaj različitih soli na reakciju ZnO s HMeim. U fokusu su soli imidazola, koje radi sličnosti s ligandima ZIF-a mogu biti ukomponirane u krajnji produkt te tako minimizirati potrebu za naknadnim ispiranjem, te soli kofeina koje bi mogle osigurati poticanje mehanizma kisele katalize.

Na početku se najuspješnijom pokazala sol $(\text{H}_2\text{Im})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gdje već nakon miješanja reaktanata nastupa reakcija. Sve reakcijske smjese nakon 4 dana starenja na 98 % vlažnosti zraka i uz 45 °C ostaju u čvrstom stanju a difrakcija na praškastom uzorku pokazuje djelomičnu pretvorbu u ZIF-8. $(\text{Hcaf})_2 \cdot (\text{SO}_4)$ i $(\text{H}_2\text{im})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ soli pokazuju najmanje neizreagiraniog reaktanta ZnO u smjesi. Starenjem 11 dana uz prisutnost soli $(\text{Hcaf})_2 \cdot (\text{SO}_4)$, tragovi reaktanta ZnO nestaju u potpunosti. Hidratna forma soli, $(\text{Hcaf})_2 \cdot (\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bila je manje uspješna, a starenjem uz $(\text{H}_2\text{BIm})_2 \cdot (\text{SO}_4)$ reakcijska smjesa pokazuje tragove neizreagiraniog ZnO i nakon 61 dan. Nakon 40 dana, sol koja se do sad pokazala uspješnom, $(\text{H}_2\text{Im})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pokazuje također neizreagirani ZnO nakon 40 dana, ali i nastanak nepoznatog produkta.⁷

Sa svim korištenim solima postignut je raspon pK_a vrijednosti (za Hcaf^+ i H_2Im^+) pogodan za nastajanje ZIF-8, a najbolju kvantitativnu transformaciju ZnO osigurava $(\text{Hcaf}) \cdot (\text{HSO}_4)$. Za usporedbu, prisjetimo se da izravna pretvorba ZnO u ZIF-8 uz $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$ nije bila moguća.

Obzirom da je pretvorba uz $(\text{Hcaf}) \cdot (\text{HSO}_4)$ bila najuspješnija (čak i na sobnoj temperaturi inicira nastajanje produkta ZIF-8), struktura ove soli je dodatno proučavana. NMR spektroskopijom (CP-MAS) potvrđena je protonacija molekule kofeina. Takva protonirana molekula potom reagira sa ZnO prema ranije spomenutom mehanizmu.

Začudjujuće je da ZIF-8 dobiven starenjem pokazuje mikroporoznost usporedivu s produktom dobivenim sintezom iz otopine. ZIF-8 dobiven procesom ubrzanog starenja uz prisutnost soli $\text{Hcaf} \cdot \text{HSO}_4$ i $(\text{H}_2\text{im})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ima BET površinu (engl. *Braunauer-Emmett-Teller*) od $822 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ odnosno $930 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (površina ZIF-8 poprima vrijednosti u rasponu $800 - 1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). BET površina može biti povećana na $1137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ukoliko se acetonitrilom ispere sol koja je inkluzirana u produkt.⁷

2.3.3. Utjecaj uvjeta na brzinu reakcije: temperatura i relativna vlažnost zraka

Ustanovljeno je da je pretvorba metalnog oksida u porozni materijal itekako moguća, no, uz različite reakcijske uvjete može se postići bolja reaktivnost, odnosno, u konačnici bolji prinos reakcije.

Povećanjem temperature poboljšana je i reaktivnost, što se može vidjeti na već spomenutom primjeru – starenjem ZnO s Him na temperaturi od 20 - 23 °C reakcija je djelomična, dok pri 45 °C neizreagirani ZnO zaostaje tek u tragovima.

U svrhu proučavanja na koji način vlažnost zraka utječe na reaktivnost, provedeni su brojni eksperimenti uz isto vrijeme trajanja eksperimenta, pri istoj temperaturi (45 °C) i različitim vlažnostima zraka (98 i 100 % RH). Sve reakcije provedene na 98 % RH rezultirale su manjim prinosom od onih provedenih na 100 % RH, što demonstrira da je čak i minimalno povećanje vlažnosti zraka odgovorno za drastičnu razliku u reaktivnosti, brzini i prinosu reakcije.

Vrlo je bitno naglasiti, da se uz 100 % RH, ali bez dodatka soli, reaktivnost drastično smanji. Primjer je reakcija ZnO s HMeim koja se u navedenim uvjetima odvija vrlo sporo, reakcijska smjesa djelomično postane tekuća, a čak nakon 15 dana reakcija je još uvijek nepotpuna.⁷

2.3.4. Primjena metode starenja na slabije reaktivne metalne okside

Nakon Zn^{2+} , najčešće korišteni ion za sintezu ZIF-a je Co^{2+} , iako je uočeno da je znatno slabije reaktivan u okviru mehanokemijske sinteze.

U reakcijama ubrzanog starenja dobiju se, pak, drugačiji ishodi.

Sinteza spoja ZIF-67 iz CoO bez aditiva vrlo je spora, no uz dodatak soli $(\text{Hcaf}) \cdot (\text{HSO}_4)$, nakon 8 dana starenja, PXRD ukazuje na nastajanje produkta topologije *sod*. Uz dodatak KHSO_4 nastajanje produkta zabilježeno je nakon 11 dana starenja uz 45 °C te 98 % RH. TGA analizom utvrđeno je da uz $(\text{Hcaf}) \cdot (\text{HSO}_4)$ dolazi do 72 %-tne, a uz KHSO_4 do 61 %-tne pretvorbe u produkt. Time je pokazano da za sintezu poroznog MOF-a direktno iz CoO nisu nužni solvotermalni uvjeti te postupci taljenja ili mljevenja.

U usporedbi sa ZnO, uočena je razlika pri starenju CoO s HMeIm uz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pri čemu ne nastaje gusto pakirana *dia* struktura, već je produkt uvijek porozni ZIF-67.⁷

2.3.5. Sinteza zeolitnih imidazolnih mreža uz ligand 2-etilimidazol

Ranije je spomenuto da starenjem ZnO s NH_4^+ soli nastaje produkt topologije *qtz*, preko kratkoživućeg RHO međuprodukta. Po uzoru na to, sintetiziran je porozni ZIF reakcijom starenja ZnO s HETim uz upotrebu sljedećih soli: $(\text{Hcaf}) \cdot (\text{HSO}_4)$, $(\text{Hcaf}) \cdot (\text{HSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ i KHSO_4 . Produkt RHO topologije koji nastaje, stabilan je i nakon mjesec dana, za razliku od onog dobivenog sintezom uz soli NH_4^+ . Obzirom da reakcije nisu napredovale do potpunog utroška ZnO, načinjeni su dodatni eksperimenti sa suviškom HETim. NMR spektroskopijom u čvrstom stanju (SSNMR) utvrđeno je da dolazi do adsorpcije liganda u porozni produkt. U tom slučaju HETim postaje „zatočen“ i nije sposoban za daljnju reakciju.

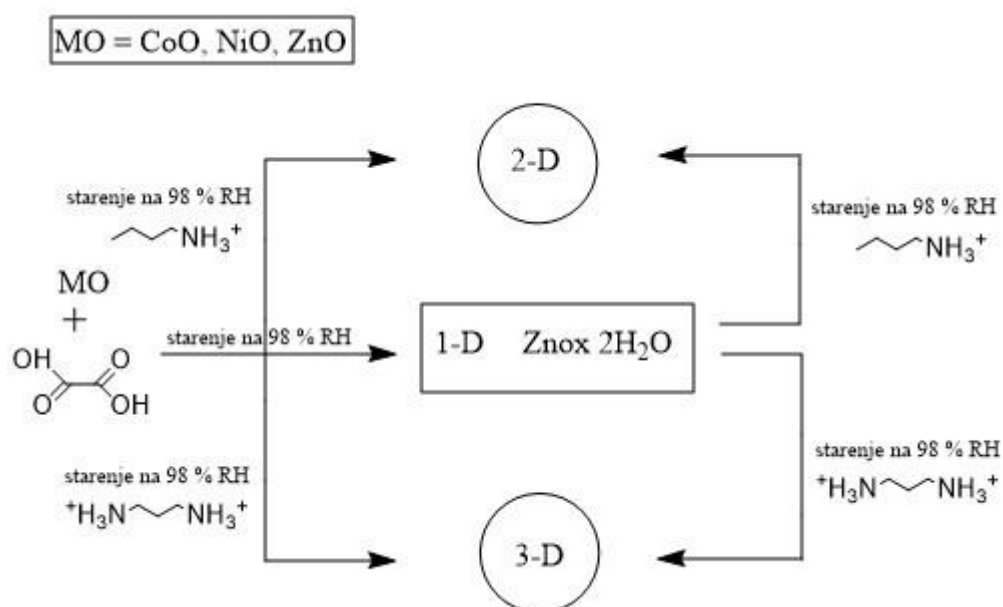
Ispiranjem produkta metanolom, ZIF RHO topologije pokazuje visoku poroznost te ostaje stabilan nakon nekoliko mjeseci. Sinteza kobaltovog analoga RHO-Zn(ETim)₂ djelomično je uspješna. PXRD analizom uočen je RHO produkt, u smjesi s fazom izostrukturalnom neporoznom *qtz*-Zn(ETim)₂.⁷

2.3.6. Inkluzija i nepotpune reakcije

U navedenim primjerima je reakcija bila potpuna jedino u slučaju soli $(\text{Hcaf}) \cdot (\text{HSO}_4)$. Razlog za nepotpune reakcije u slučaju ostalih soli vezan je uz inkluziju liganda u novonastalom produktu. Uzmimo za primjer reakciju ubrzanog starenja ZnO uz sol KHSO_4 koja je manje aktivna od $(\text{Hcaf}) \cdot (\text{HSO}_4)$, ali uz 20 % veći udio liganda HMeim. Nakon provođenja reakcije 2 tjedna pri 45 °C i 98 % RH, unatoč preostalom ZnO, PXRD ukazuje na potpuni utrošak HMeim. NMR spektroskopijom (CP-MAS NMR i DP-MAS NMR) utvrđena je prisutnost imidazolnih aniona koji pripadaju strukturi ZIF-8, dodatna vrsta – čisti HMeim koji se ponaša poput molekule gosta u poroznom produktu.^{6,7}

2.4. Sinteza metaloorganskih spojeva iz metalnih oksida metodom ubrzanog starenja

Metalni oksalati, kao sekundarni organski minerali, od ključnog su geološkog i biomimetičkog značenja. Oksalatni ligandi pružaju mogućnost nastanka čitavog niza MOF-ova različitih topologija te mogu poslužiti u svrhu istraživanja na koji način reakcije geološkog raspadanja mogu biti primjenjene za sintezu MOF-ova otvorene strukture. Najznačajnije topologije metalnog oksalata su: neutralni jednodimenzionalni polimer $\text{Mox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, te dvodimenzionalna i trodimenzionalna topologija aniona $\text{M}_2(\text{ox})_3^{2-}$ (M = divalentni metalni ion). Shema sinteze 1-D, 2-D i 3-D polimera prikazana je na slici 10.⁸



Slika 10. Shema reakcije starenja ZnO, CoO i NiO uz nastajanje $\text{H}_2\text{ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sa i bez korištenja organoamonijevih soli

2.4.1. Shema sinteze metalnih oksalata

Mljevenjem ZnO i $\text{H}_2\text{ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u tarioniku 30 sekundi, a nakon toga metodom ubrzanog starenja 24 sata pri sobnoj temperaturi između 18 i 22 °C uz relativnu vlažnost zraka od 98 % nastaje jednodimenzionalni koordinacijski polimer, cinkov oksalat dihidrat, $\text{Znox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pretvorba u produkt potpuna je nakon tjedan dana, a reaktivnost se može dodatno povećati povišenjem temperature na 45 °C, pri čemu je pretvorba potpuna nakon samo 5 dana.⁸

Za sintezu otvorenog MOF-a korištena je reakcijska smjesa sastavljena od ZnO, organoamonijeve soli oblika ox^{2-} (1,3-propandiamonijev oksalat – [pa][ox] ili propilamonijev oksalat [pn][ox]), te nehidratne oksalne kiseline dobivene sušenjem $\text{H}_2\text{ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ preko noći, obzirom da u prisutnosti vode nastaju neželjene hidrogenoksalatne monohidratne soli ([pa][Hox]₂ · 2H₂O). Nakon 5 dana starenja na sobnoj temperaturi, uz 98-tu % vlažnost zraka, PXRD analizom ustanovljeno je nastajanje $\text{Znox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ očekivanog 2-D polimera [pn][Zn₂(ox)₃] · 3H₂O. Nakon 16 dana starenja uočeno je potpuno nestajanje ZnO i međuprodukta $\text{Znox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iz početne reakcijske smjese.

Analogno, starenjem ZnO, H₂ox i (pa)₂(ox), uz iste reakcijske uvjete, nakon 5 dana PXRD analiza uzorku pokazuje kompletnu pretvorbu reakcijske smjese u 3-D polimer [pa][Zn₂(ox)₃] · 3H₂O.⁸

2.4.2. Primjena metode starenja na ostale metalne okside

Metoda ubrzanog starenja za sintezu metalnih oksalata lako je primjenjiva na ostale metalne okside (uz do sad najviše proučavani ZnO). Rezultati eksperimenata provedenih na sobnoj temperaturi, kao i pri temperaturi od 45 °C, uz 98 % RH, pokazali su da se metalni oksidi vrlo brzo troše uslijed nastajanje produkta. Na sobnoj temperaturi najbrže reagira MgO (odmah iza ZnO), za kojeg se nastajanje produkta primjećuje već nakon 5 dana, a najsporije PbO, pri čemu je za reakciju potrebno 30 dana. U Tablici 6 metalni oksidi poredani su po reaktivnosti te su navedeni zajedno s pridruženim temperaturama taljenja i vremenom potrebnim za reakciju.⁸

Tablica 6. Vrijeme potrebno za reakciju metalnih oksida na sobnoj temperaturi i 45 °C

		Vrijeme reakcije (broj dana)	
Metalni oksid	Temperatura tališta/°C	Sobna temperatura	45 °C
MgO	2852	9	9
MnO	1945	16	9
NiO	1955	25	3
CuO	1201	25	16
ZnO	1975	5	3
PbO	888	30	9

2.4.3. Utjecaj temperature

Prema podacima iz Tablice 6⁸ reakcije starenja se odvijaju brže pri 45 °C nego na sobnoj temperaturi. No, ono što je zanimljivo, produkti reakcija jednaki su na te dvije različite temperature za gotovo sve metalne okside. Iznimka je MnO s kojim pri sobnoj temperaturi starenjem nastaje polimorf α – $\text{MnOx} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a pri 45 °C polimorf γ . Polimorf α strukturno je sličniji ostalim oksalatima metala i metastabilan je u odnosu na γ formu.

Metodom ubrzanog starenja kinetički stabilniji produkt nastaje na nižoj temperaturi. Nastajanje termodinamički stabilnijeg produkta pri 45 °C objašnjivo je većom pokretljivošću molekula na višoj temperaturi.⁸

2.4.4. Selektivna reaktivnost reaktanata i odvajanje sastojaka smjese

Obzirom da oksalna kiselina ima drugačiju selektivnost za različite metalne okside u reakcijama ubrzanog starenja, ovo svojstvo se može iskoristiti za odvajanje metalnih oksida iz smjese.

Primjerice, pri razdvajanju ZnO (najreaktivnijeg metalnog oksida) i CuO (najslabije reaktivnog) kompeticija za 1 ekvivalent oksalne kiseline $\text{H}_2\text{Ox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nakon 5 dana starenja pri temperaturi od 45 °C uz 98 % RH, rezultira konverzijom ZnO u $\text{ZnOx} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a CuO ostaje u smjesi nepromijenjen. Zbog dovoljno velike razlike u gustoći CuO ($\rho = 6.3 \text{ g cm}^{-3}$) i novonastalog cinkovog oksalata dihidrata $\text{ZnOx} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 2.2 \text{ g cm}^{-3}$) lako je moguće njihovo razdvajanje uz pomoć taloženja te je na taj način moguće izbjeći korištenje visokih temperatura ili agresivnih otapala poput sumporne kiseline, nužnih za razdvajanje smjese čistih oksida.⁸

2.5. Zaključak

Na primjerima reakcija Michaelove adicije i adicije broma prikazano je kako se reakcije u čvrstom stanju uz pare otapala odvijaju selektivnije te uz veći prinos od reakcija u otopini i reakcija u čvrstom stanju bez para otapala.

Cliffe i Mottillo razjasnili su mehanizam nastajanja ZIF-a. Imidazolu su dodali $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$, pri čemu nastaje sol imidazola koja potom reagira sa ZnO.

Produkti reakcija ubrzanog starenja ovisni su o uvjetima. Pri sobnoj temperaturi i manjoj vlažnosti zraka uz ligande HMeim i HETim nastaju ZIF-ovi otvorene strukture (topologije *sod*, RHO i ANA), dok više temperature (45 °C) i veća relativna vlažnost favoriziraju nastajanje gusto pakiranog ZIF-a (*dia* i *zni* topologije). Moguća je i strukturna promjena izlaganjem *dia* produkta parama etanola ili metanola pri čemu nastaje ZIF otvorene strukture.

U reakcijama koje su se odvijale uz dodatak različitih imidazolnih soli, u svrhu ubrzanja, najuspješnija pretvorba je bila uz sol $(\text{Hcaf}) \cdot (\text{HSO}_4)$. Smatra se da Hcaf^+ osigurava pogodan raspon pK_a vrijednosti te potiče mehanizam kisele katalize pri čemu je osigurana najbolja kvantitativna transformacija ZIF-a.

Za sintezu dvo- i trodimenzijskog MOF-a, Friščić i Stein polaze od reakcijske smjese sastavljene od ZnO, organoamonijeve soli oblika ox^{2-} te nehidratne oksalne kiseline. Uz takvu shemu uspjeli su sintetizirati 4 nove metaloorganske mreže sa Cu(II) i Ni(II).

Metoda ubrzanog starenja za sintezu metalnih oksalata, osim na ZnO, lako je primjenjiva i na ostale metalne okside. Na sobnoj temperaturi najbrže je reagirao MgO, a najsporije PbO.

Možemo zaključiti da se metoda ubrzanog starenja svojim načinom sinteze bez korištenja velikog volumena otapala, visokih temperatura te bez upotrebe agresivnih reagensa približila idealima zelene kemije.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. A. J. Goudy, S. A. Orefuwa, H. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* **153** (2012) 88-93.
2. J. Nikolić, *Sinteza metaloorganskih polimera kobalta, nikla, bakra i cinka s 5-aminoizoftalnom kiselinom metodama starenja i mljevenja*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 2 - 18.
3. W. Jones, S. Nakamatsu, F. Toda, S. Toyota, *Chem. Commun.* **0** (2005) 3808-3810.
4. J. Cravillion, A. Feldhoff, K. Huber, S. Lohmeier, S. Münzer, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **21** (2009) 1410–1412.
5. T. D. Bennett, A. K. Cheetham, J. C. Tan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107** (2010) 9938-9943.
6. D. Bučar, M. J. Cliffe, T. Friščić, C. Mottillo, R. S. Stein, *Chem. Sci.* **3** (2012) 2495–2500.
7. M. J. Cliffe, T. Do, T. Friščić, Y. Lu, C. Mottillo, M. Pham, *Green Chem.* **15** (2013) 2121-2131.
8. T. Friščić, F. Qi, R. S. Stein, *Green Chem.* **16** (2014) 121-132.